

⑥ 特許公報(B2)

昭63-53288

⑦ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公告 昭和63年(1988)10月21日

D 01 F 6/94  
// D 01 F 6/70

A-6791-4L  
B-6791-4L

発明の数 1 (全3頁)

⑨ 発明の名称 ポリウレタン弾性系の製造方法

⑩ 特 願 昭55-177189

⑪ 公 開 昭57-101017

⑫ 出 願 昭55(1980)12月17日

⑬ 昭57(1982)5月23日

⑭ 発 明 者 片 山 淳 雄 徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須81  
⑮ 発 明 者 一 井 賢 東京都足立区西新井本町5ノ3ノ12  
⑯ 発 明 者 宇 野 建 司 徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須81  
⑰ 出 願 人 日清紡織株式会社 東京都中央区日本橋横山町3番10号  
⑱ 代 理 人 弁理士 山口 朔生  
審 査 官 宮 本 晴 視

1

2

① 特許請求の範囲

1 分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、これらのジオールに対して1.02~1.15モル倍のジイソシアネートとを主成分として反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを連続的にノズルから押し出して溶融紡糸する際に、

微粉末シリカを0.3%乃至3.0%添加することを特徴とする、

ポリウレタン弾性系の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン弾性繊維、テープ、コード、チューブ等の弾性物体、特にポリウレタン弾性系の製造方法に関するものである。ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとで、ポリウレタンポリマーを合成し、一旦ペレット化した後、熱を加えて溶融紡出する方法があるが、この方法では満足な性質の弾性物体が得られ難い欠点がある。これはポリウレタンポリマーの溶融温度と、ウレタン結合の分解温度とが近いため、一部ポリマーの分解を伴う紡出になるためと考えられる。この欠点を除くために、ポリウレタンポリマーを合成し、固化する前の流動性あるポリマーを、そのままノズルより押し出す反応紡出法が採用し得る。この反応紡出法により得られる弾性物体は、ポリマーの熱的履歴が少ないために、溶融紡出法による弾性物体よりも、熱的性質

の向上が認められるが、熱セットされやすい等の欠点が残り、まだ不十分である。また、反応紡出法そのものがポリマー合成途中の未完成の不安定なポリマーの紡出であるため、可紡性が低い欠点がある。

本発明はこれらポリウレタン弾性物体の反応紡出時における可紡性の向上と、得られた弾性物体の耐熱性質の熱的性質の向上を図ることを目的としたものである。

10 上記の諸目的を達成するための発明の要旨とするところは、分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、これらのジオールに対して1.02~1.15モル倍のジイソシアネートとを主成分として反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを連続的にノズルから押し出して溶融紡糸する際に、微粉末シリカを0.3%乃至3.0%添加することを特徴とする、ポリウレタン弾性系の製造方法にある。

分子量750以上のポリマージオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコールと、アジピン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸との縮合物又はポリカプロラク톤のようなポリエステルグリコール、或はエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の開環重合により得られるポリエーテルグリコールが使用できる。分子量としては、

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-53288

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公告 昭和63年(1988)10月21日

D 01 F 6/94  
// D 01 F 6/70A-6791-4L  
B-6791-4L

発明の数 1 (全3頁)

⑭発明の名称 ポリウレタン弾性系の製造方法

⑯特 願 昭55-177189

⑰公 開 昭57-101017

⑱出 願 昭55(1980)12月17日

⑲昭57(1982)5月23日

⑳発 明 者 片 山 淳 雄 徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須81  
㉑発 明 者 一 井 賢 東京都足立区西新井本町5ノ3ノ12  
㉒発 明 者 宇 野 建 司 徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須81  
㉓出 願 人 日 清 紡 績 株 式 会 社 東京都中央区日本橋横山町3番10号  
㉔代 理 人 弁 理 士 山 口 朔 生  
審 査 官 宮 本 晴 視

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、これらのジオールに対して1.02~1.15モル倍のジイソシアネートとを主成分として反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを連続的にノズルから押し出して溶融紡糸する際に、

微粉末シリカを0.3%乃至3.0%添加することを特徴とする、

ポリウレタン弾性系の製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン弾性繊維、テープ、コード、チューブ等の弾性物体、特にポリウレタン弾性系の製造方法に関するものである。ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとで、ポリウレタンポリマーを合成し、一旦ペレット化した後、熱を加えて溶融紡出する方法があるが、この方法では満足な性質の弾性物体が得られ難い欠点がある。これはポリウレタンポリマーの溶融温度と、ウレタン結合の分解温度とが近いため、一部ポリマーの分解を伴う紡出になるためと考えられる。この欠点を除くために、ポリウレタンポリマーを合成し、固化する前の流動性あるポリマーを、そのままノズルより押し出す反応紡出法が採用し得る。この反応紡出法により得られる弾性物体は、ポリマーの熱的履歴が少ないために、溶融紡出法による弾性物体よりも、熱的性質

の向上が認められるが、熱セットされやすい等の欠点が残り、まだ不十分である。また、反応紡出法そのものがポリマー合成途中の未完成の不安定なポリマーの紡出であるため、可紡性が低い欠点がある。

本発明はこれらポリウレタン弾性物体の反応紡出時における可紡性の向上と、得られた弾性物体の耐熱性質の熱的性質の向上を図ることを目的としたものである。

10 上記の諸目的を達成するための発明の要旨とするところは、分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、これらのジオールに対して1.02~1.15モル倍のジイソシアネートとを主成分として反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを連続的にノズルから押し出して溶融紡糸する際に、微粉末シリカを0.3%乃至3.0%添加することを特徴とする、ポリウレタン弾性系の製造方法にある。

分子量750以上のポリマージオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコールと、アジピン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸との縮合物又はポリカプロラク톤のようなポリエステルグリコール、或はエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の開環重合により得られるポリエーテルグリコールが使用できる。分子量としては、

750より低いと得られた弾性物体の伸度が低くなり過ぎるので好ましくない。分子量が高過ぎる場合は、弾性回復性が低下するが、これは他の要因との交絡が大きいため、一概にどの程度までとは決められない。分子量500以下の低分子量ジオール及びジイソシアネートの種類及び使用量等によつて異なるが、分子量1000乃至3000の範囲のものが適当な場合が多い。

分子量500以下の低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ビスベータヒドロキシエトキシベンゼン、シクロヘキサジメタノール等が使用できる。

ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、又は、これらの水添物、或はイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が使用できる。

微粉末シリカはイソシアネート基と反応して発泡するのを防ぐため、無水物である必要がある。微粉末シリカには、湿式法による結晶水を含む超微粒子酸化ケイ素と、乾式法による無水の超微粒子酸化ケイ素があるが、本発明には後者が適する。添加量は全ポリマーに対し、0.3%乃至3.0%であり、添加量が0.3%より少ないと可紡性ならびに得られた弾性物体の熱的性質を与える効果がほとんど認められない。添加量が3.0%より多いとポリマー粘度が高くなり過ぎて、反応機及びその後バス、ノズル等における抵抗が大ききこと、ノズル直後のポリマーの曳糸性が低下することにより、かえつて可紡性が低下する。ポリマー種類、重合度等によつて最適添加量は異なるが、本発明の効果をj得る添加量の範囲は全ポリマーに対し、0.3%乃至3.0%である。

反応機形式としては特に限定はなく、反応原料入口から出口までの間に、内容物の滞留やショートバスがなく、一定の反応時間を保ちながら連続的に混合攪拌し送り出されるものであればよい。もちろん、反応を進行させるに必要な加熱機構及び反応進行に伴い粘度が上昇するのに対応した構造が必要である。更に反応形式によつては、反応機一端からのみでなく中途から原料の一部分を供給することも採用しなければならない。反応機内の混合攪拌は、スクリュウタイプ、攪拌翼タイプ

等の回転式の他に、無回転式のモーションレスミキサー、例えばフェニックス社製のスタティックミキサー<sup>®</sup>等が使用し得る。

反応機での反応方法についても特に限定はないが、例えば先ず分子量750以上のポリマージオールとジイソシアネートを反応させて得られた末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを作り、分子量500以下の低分子量ジオールに微粉末シリカを混合したものと共に反応機に比例注入する方法がとり得る。この他に分子量750以上のポリマージオールと微粉末シリカを混合したものと、ジイソシアネートとを反応機一端より注入し、反応機中途より更に分子量500以下の低分子量ジオールを注入する方法がとり得る。また、微粉末シリカを添加した水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーとを反応機に比例注入する方法等もとり得る。

分子量750以上のポリマージオールと分子量500以下の低分子量ジオールの比は、各々の分子量及び所望の弾性物体性能により種々変え得るが、両者の合計モル数に対しジイソシアネートのモル数は1.02乃至1.15の範囲が望ましい。

反応機を出たポリマーは常法により計量、濾過後ノズルより押し出し冷却し巻取る。この場合に、ノズル形状により繊維、テープ、コード、チューブ等種々の形態の弾性物体が得られる。ノズルより押し出された直後のポリマーに残留しているイソシアネートが多い程、得られた弾性物体の熱的性質が向上する傾向にある。しかし、残留イソシアネートを多くすると、弾性物体の固化速度が遅くなり、弾性物体表面の接着性も大きく、安定な紡出が困難になる。この傾向は微粉末シリカ未添加の場合に著しく、微粉末シリカ添加により、この障害は大幅に減少できる。微粉末シリカ添加の効果は、この他に高伸度の弾性物体が得やすく、高速で紡出しても欠点の少ない弾性物体が得られやすく、長時間紡出後のノズル詰りが少ない等のメリットが認められる。微粉末シリカが、どのような作用機構を及ぼしているか不明であるが、ノズルを出るポリマーに何らかの構造形成の作用を及ぼしていると推測される。微粉末シリカは通常ポリマーの増粘作用があり、これがノズル孔を吐出する際のポリマー分子の配向に寄与しているとも考えられるが、単にポリマー組成を変更

5

して粘度を高くしても、可紡性及び得られた弾性物体の熱的性質の向上をもたらさないことから、増粘による効果が主体になつてゐるわけではない。また、微粉末シリカを添加して常法により製造したポリウレタンベレットを熔融紡糸しても、可紡性及び得られた弾性物体の熱的性質の向上が認められないことから、本発明における微粉末シリカは粘度以外の要因による特異な働きをしているものと考えられる。本発明の微粉末シリカはジイソシアネートダイマーを添加した効果と類似している。

次に実施例により本発明をさらに説明する。

#### 実施例 1

両末端に水酸基をもつポリエチレンアジペート(分子量2100) 100重量部とジフェニルメタンジイソシアネート40重量部とを反応温度約100℃、及

6

び反応時間約60分の条件下に攪拌しながら連続的に反応させた。得られたプレポリマー140重量部及びあらかじめ1、4ブタンジオール9重量部に対し微粉末シリカ(日本アエロジル製、アエロジル200®) 1重量部を混合したものを掻面型熱交換式反応器中に連続的に注入し、反応温度190℃及び滞留時間約30分なる条件下に連続的に反応させた。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプよりノズルを通して押し出し巻取つて、70デニールのポリウレタン弾性糸を得た。微粉末シリカ未添加の対照品と比較すると、紡速が30%、ノズル詰りまでの時間が50%、夫々増加可能であり、可紡性の向上が認められた。微粉末シリカ未添加で同一の可紡性を得るためには、1、4ブタンジオールを9.5重量部に増量する必要を生じ、得られた糸条の熱歪が増加した。